PATENT COOPERATION TREATY

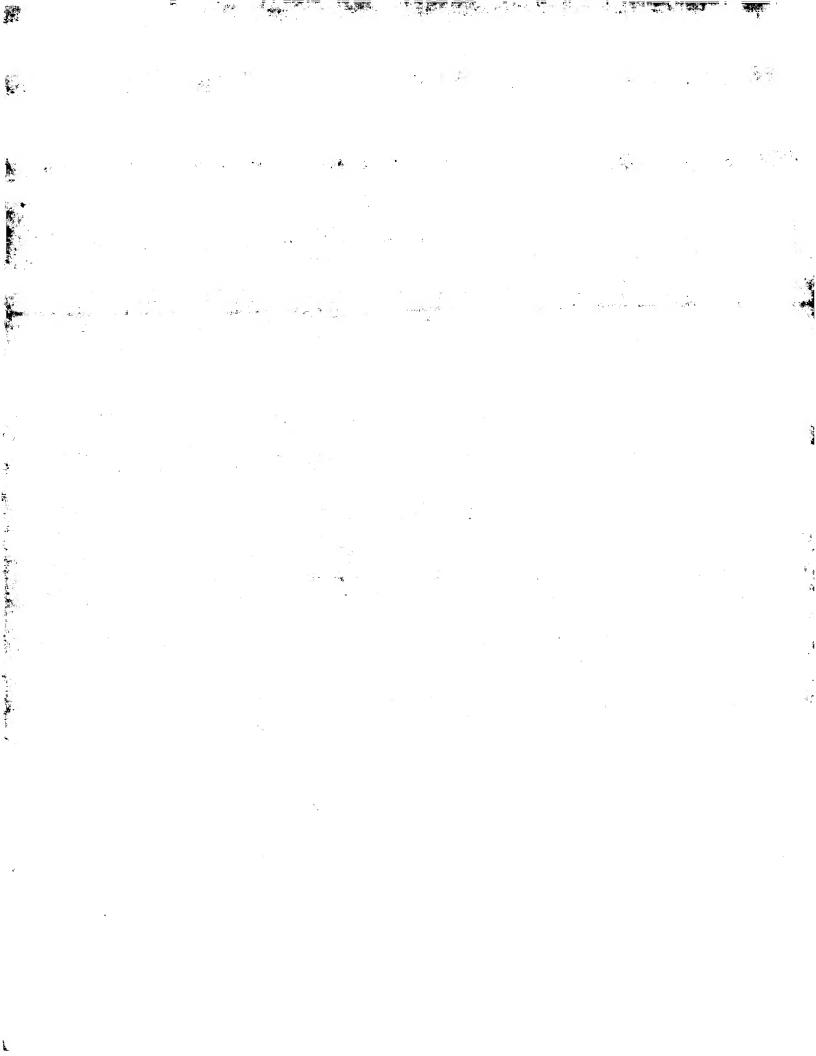
	From the INTERNATIONAL BUREAU
PCT	To:
NOTIFICATION OF ELECTION (PCT Rule 61.2)	Assistant Commissioner for Patents United States Patent and Trademark Office Box PCT Washington, D.C.20231 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
Date of mailing (day/month/year) 06 April 2000 (06.04.00)	in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP99/05640	Applicant's or agent's file reference Le A 33 181-PC WA
International filing date (day/month/year) 04 August 1999 (04.08.99)	Priority date (day/month/year) 17 August 1998 (17.08.98)
Applicant KLEINSTÜCK, Roland et al	
1. The designated Office is hereby notified of its election made X in the demand filed with the International Preliminary 16 February 20	r Examining Authority on: 000 (16.02.00) national Bureau on:
The International Bureau of WIPO	Authorized officer

Form PCT/IB/331 (July 1992)

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland R. E. Stoffel

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



on 762 800 Translation

PATENT COOPERATION TREATY

RECEIVED

MAY 3 0 2007

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT 1700

(PCT Article 36 and Rule 70)

8

Applicant's or agent's file reference Le A 33 181-PC	FOR FURTHER ACTI		fication of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP99/05640	International filing date (a 04 August 1999)		Priority date (day/month/year) 17 August 1998 (17.08.98)	
International Patent Classification (IPC) or n C02F 5/10		·		
Applicant	BAYER AKTIENGES	SELLSCHAF	Γ	
This international preliminary example Authority and is transmitted to the a This REPORT consists of a total of	pplicant according to Article	e 36.	International Preliminary Examining . sheet.	
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of sheets.				
This report contains indications relat	ting to the following items:			
Basis of the report	-			
II Priority				
🗀	of opinion with regard to n	ovelty, inventive	step and industrial applicability	
IV Lack of unity of in		,,		
Reasoned statemen	at under Article 35(2) with renations supporting such state	egard to novelty, ement	inventive step or industrial applicability;	
VI Certain documents	cited			
VII Certain defects in t	he international application			
VIII Certain observation	ns on the international applic	ation		
Date of submission of the demand	Dai	e of completion	of this report	
16 February 2000 (16.0	2.00)	10	May 2000 (10.05.2000)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Auf	horized officer		
Facsimile No.				

•		?			£
•				• •	5
	¥				
				· ·	

Inter

... INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/05640

	of the report		
1. This ie under A	port has been grawn of tricle 14 are referred to	on the basis of (Replacement sneed) in this report as "originally filed"	ets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):
		al application as originally filed.	
	the description,	, pages1-13	_, as originally filed,
		pages	_, filed with the demand,
		pages	, filed with the letter of,
		pages	, filed with the letter of
D	the claims,	Nos. 1-7	
		Nos.	, as amended under Article 19,
		Nos.	_ , filed with the demand,
		Nos.	_ , filed with the letter of ,
		Nos.	, filed with the letter of
	the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,
		sheets/fig	_, filed with the demand,
		sheets/fig	, filed with the letter of,
		sheets/fig	, filed with the letter of
2. The am	iendments have resulte	ted in the cancellation of:	
E	the description,	pages	
	 1		
— то	This report has been es to go beyond the disclo	losure as filed, as indicated in the	nendments had not been made, since they have been considered e Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
h Auum.	nai ouscivations,	:cessary:	

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05640

v.	Reasoned statement under Article 3 citations and explanations supporting	5(2) with regard to novelty, ng such statement	inventive step or industrial app	licability;
1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 1:

Novelty:

The prior art cited in the search report does not disclose the claimed combination (a)+(b)+(c) of Claim 1. WO-A-97/39078 (D1) discloses (a) and (b), but not (c); \overline{GB} -A-1 584 170 discloses (b) and (c), but not (a). Therefore the subject of Claim 1 is novel as per PCT Article 33(2).

Inventive step:

D1 is the closest prior art. With respect thereto, the problem of interest was to modify the water treatment media consisting of (a) and (b) such that the components remain stable over a long period of time, in order for their use in cooling circuits, specifically those having long dwell times, to be economically viable.

The examples from the application show that in the case of polyasparaginic acid and bleaching solution the addition of component (c), which establishes novelty, significantly diminishes the reaction between (a) and (b). The amount of residual oxidizing agent is thereby higher by a factor of up to 7 or above.

This teaching is not rendered obvious by the prior art.

Therefore, it appears that the subject of Claim 1 involves

*,				•
•			' -•	2
		,		

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05640

an inventive step as per PCT Article 33(3).

Claims 2-7:

Claims 2-5 pertain to advantageous embodiments of the media according to Claim 1; Claims 6 and 7 pertain to the use of and a method for using the media according to Claim 1 in cooling circuits.

Therefore it appears that Claims 2-7 likewise meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

·

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

DEUIN 13 MAY COON

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aldensiaha	n des Anmolders eder Anwelte	T				
	en des Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)			
Le A 33 1	81-PC		Vollading of Friedrich (Formblack Form Erverto)			
Internationa	les Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum(Tag	g/Monat/Jahr) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag)			
PCT/EP9	9/05640	04/08/1999	17/08/1998			
Internationa C02F5/10	le Patentklassification (IPK) oder)	nationale Klassifikation und IPK				
Anmelder BAYER A	KTIENGESELLSCHAFT e	t al.				
		fungsbericht wurde von der mit elder gemäß Artikel 36 übermitt	der internationale vorläufigen Prüfung beauftragt elt.			
2. Diese	r BERICHT umfaßt insgesam	t 3 Blätter einschließlich dieses	Deckblatts.			
ui B	 Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT). Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter. 					
ı	r Bericht enthält Angaben zu					
	☐ Priorität		and the second s			
			lerische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit			
V V		ng nach Artikel 35(2) hinsichtlich	der Neuheit, der erfinderische Tätigkeit und d r en zur Stützung dieser Feststellung			
V١	☐ Bestimmte angeführte	Unterlagen				
VII	☐ Bestimmte Mängel der	internationalen Anmeldung				
VIII	☐ Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen Anmeldu	ng			
Datum der	Einreichung des Antrags	Datum	der Fertigstellung dieses Berichts			
16/02/20	00	10.05.2	000			
1	Postanschrift der mit der internationalite	onalen vorläufigen Bevolln	ächtigter Bediensteter			
<u></u>	Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 52365	Grigo	raki, E			
	Fax: +49 89 2399 - 4465	•	±49.89.2399.8353			

			А
		2.5	•
	ŕ		
	•		
		•	

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05640

 Grundlage 	des	Berio	hts
-------------------------------	-----	-------	-----

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.): Beschreibung, Seiten: ursprüngliche Fassung 1-13 Patentansprüche, Nr.: ursprüngliche Fassung 1-7 2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen: ☐ Beschreibung, Seiten: Ansprüche, Nr.: □ Zeichnungen, Blatt: 3. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)): 4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen: V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und d r gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-7

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET) Ja: Ansprüche

Nein: Ansprüche

1-7

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA) Ja: Ansprüche 1-7

Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen

si he B iblatt

		v
÷		

Bez. Punkt V:

Anspruch 1:

Neuheit:

Der im Recherchen Bericht zitierte Stand der Technik offenbart nicht die beanspruchte Kombination (a) + (b) + (c) des Anspruchs 1.

WO-A-97/39078 (=D1) offenbart (a) und (b) aber nicht (c); GB-A-1584170 (=D2) offenbart (b) und (c) aber nicht (a).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.

Erf. Tätigkeit:

Nächstliegender Stand der Technik ist D1. Demgegenüber bestand die Aufgabe darin, die aus (a) und (b) bestehende Mittel zur Wasserbehandlung derart zu modifizieren, daß die Komponente über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Beispiele der Anmeldung zeigen im Fall von Polyasparaginsäure und Bleichlauge, daß der Zusatz von der neuheitsbegründeten Komponente (c) die Reaktion zwischen (a) und (b) wesentlich reduziert. Damit sind die Restgehalte an Oxidationsmittel im Faktor bis über 7 höher.

Diese Lehre wird durch den zitierten Stand der Technik nicht nahegelegt.

Dem Gegenstand des Anspruchs 1 scheint daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT ebenfalls zugrunde zu liegen.

Ansprüche 2-7:

Die Ansprüche 2-5 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Mittel gemäß Anspruch 1; Ansprüche 6 und 7 betreffen die Verwendung bzw ein Verfahren durch Einsatz der Mittel gemäß Anspruch 1 in Kühlkreisläufen.

Ansprüche 2-7 würden daher auch die Erfordernisse des Artikels 33(2), 33(3) PCT erfüllen.

.

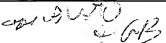


PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LeA 33 181-PC	WEITERES siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit vorgehen zutreffend, nachstehender Punkt 5				
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatum	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr)			
PCT/EP 99/05640	(Tag/Monat/Jahr) 04/08/1999	17/08/1998			
Anmelder .	0.,00,1333	17700,1330			
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT					
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem In	de von der Internationalen Recherchenbehörde e ternationalen Büro übermittelt.	erstellt und wird dem Anmelder gemäß			
Dieser internationale Recherchenbericht umf. X Darüber hinaus liegt ihm jet	aßt insgesamt <u>2</u> Blätter. weils eine Kopie der in diesem Bericht genannter	n Unterlagen zum Stand der Technik bei.			
Grundlage des Berichts					
	rnationale Recherche auf der Grundlage der inte gereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts				
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))	ne ist auf der Grundlage einer bei der Behörde ei durchgeführt worden.	ngereichten Übersetzung der internationalen			
Recherche auf der Grundlage des S	en Anmeldung offenbarten Nucleotid- und/oder Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das	Aminosäuresequenz ist die internationale			
	Idung in Schriflicher Form enthalten ist.	i-h.			
	onalen Anmeldung in computerlesbarer Form eir h in schriftlicher Form eingereicht worden ist.	ngereicht worden ist.			
	h in computerlesbarer Form eingereicht worden	ist			
Die Erklärung, daß das nac	hträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotok im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgele	coll nicht über den Offenbarungsgehalt der			
l —	emputerlesbarer Form erfaßten Informationen de				
2. Bestimmte Ansprüche ha	ben sich als nicht recherchierbar erwiesen (s	iehe Feld I).			
3. Mangelnde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).	·			
Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfir	dung				
	gereichte Wortlaut genehmigt.				
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:				
Hinsichtlich der Zusammenfassung					
	gereichte Wortlaut genehmigt.				
wurde der Wortlaut nach Re	egel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassu e innerhalb eines Monats nach dem Datum der A				
6. Folgende Abbildung der Zeichnungen	ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen:	Abb. Nr			
wie vom Anmelder vorgesch	nlagen	keine der Abb.			
weil der Anmelder selbst ke	ine Abbildung vorgeschlagen hat.				
weil diese Abbildung die Er	indung besser kennzeichnet.				

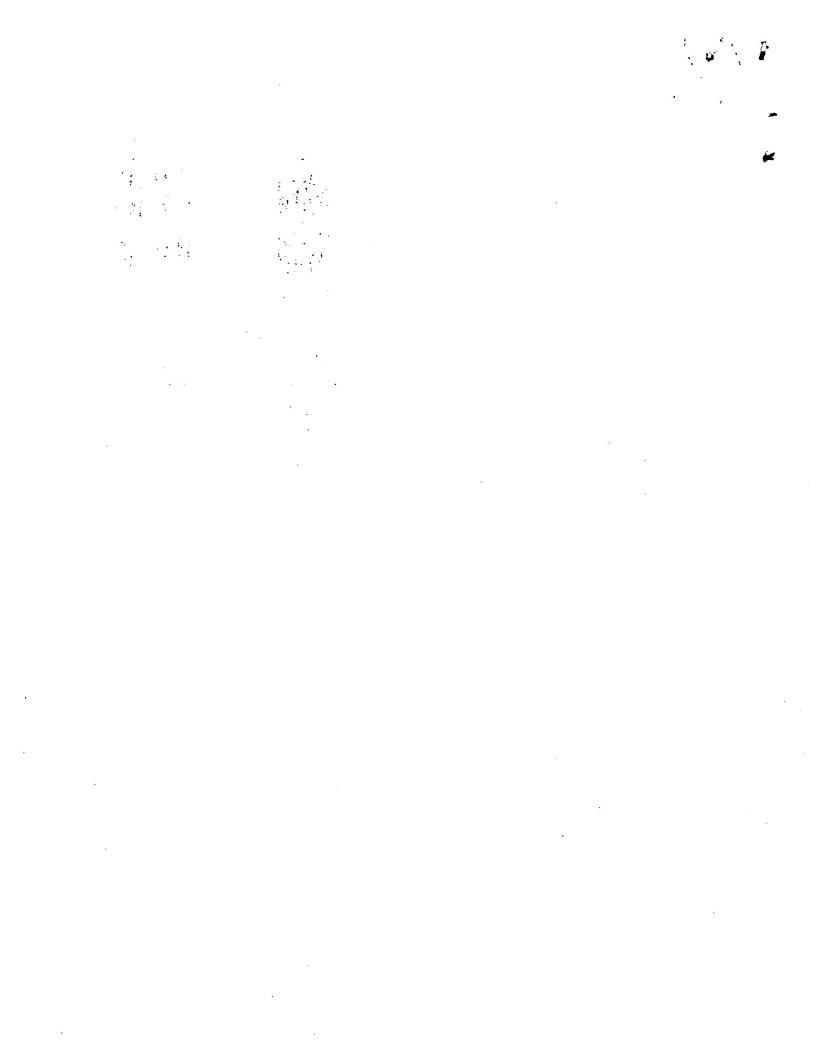


	1		;	w ⁴ : #
				e id.
*				
		2		
			·	
•				
		•		
			i i	

INTERNATIONA RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen PCT/EP 99/05640

		1 ,	, , , , , ,				
A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C02F5/10 C02F1/56							
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK					
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE						
	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol	ole)					
IPK 7	CO2F						
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die recherchierten Gebie	te fallen				
Währand de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N	lama day Datashanik undayah usaya dak	Out-black(#a)				
waniend de	minamationalen nechetche konsulterte elektronische Datenbank (N	Name der Datenbank und evti, verwendete	э Sucnbegnne)				
CAISWE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN						
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	a day in Catuacht kannan day Taila	Data Assessed No.				
Kategorie	bezeichnung der Verönerlichung, soweit enordenich unter Angab	e der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.				
	110 07 20070 A (HENKEL KO)						
Α	WO 97 39078 A (HENKEL KG) 23. Oktober 1997 (1997-10-23)						
	in der Anmeldung erwähnt						
	Ansprüche 1-12						
			:				
Α	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE)						
	11. Februar 1981 (1981-02-11)						
	Anspruch 27						
							
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie					
	ehmen Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	TT Critera Variffeetiishaan die rook de					
"A" Veröffer	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach der oder dem Prioritätsdatum veröffentlich	nt worden ist und mit der				
	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern ni Erfindung zugrundeliegenden Prinzipi					
Anmel	dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bede	utung; die beanspruchte Erfindung				
echain	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentl erfinderischer Tätigkeit beruhend betr	aabtat wardan				
andere soll od	on im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bede kann nicht als auf erfinderischer Tätig	utung; die beanspruchte Erfindung				
ausgef "O" Veröffe	ührt) ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	werden, wenn die Veröffentlichung m	t einer oder mehreren anderen				
eine B	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht htlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmani					
	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselbe	n Patentfamilie ist				
Datum des A	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen R	echerchenberichts				
2	6 November 1999	07/12/1000					
	6. November 1999	07/12/1999	·				
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter					
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk						
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P					



NATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

PCT/EP 99/05640

Patent docum cited in search		Publication date	(Patent family member(s)		Publication date
WO 973907	8 A	23-10-1997	DE	19614565	Α	16-10-1997
			AU	2383697		07-11-1997
			BG .	102828		31-08-1999
			CA	2252044		23-10-1997
			CZ	9803274		17-03-1999
			EP	0892838		27-01-1999
			PL	329242		15-03-1999
GB 158417	0 A	11-02-1981	DE	2629081	Α	12-01-1978
			BE	856132	Α	27-12-1977
			BR	7704208	Α	21-03-1978
			CA	1102502	Α	09-06-1981
			DE	2660742	C	26-05-1988
			DK	287377	A,B,	30-12-1977
			FΙ	772018		30-12-1977
			FΙ	832886		11-08-1983
			FR	2356600		27-01-1978
			IT	1083432	В	21-05-1985
			JP	53003525	Α	13-01-1978
			JP	1483114	С	27-02-1989
			JP	61218505	Α	29-09-1986
			JP	63032326	В	29-06-1988
			NL	7706807	Α	02-01-1978
			SE	440849	В	26-08-1985
			SE	7707117	Α	30-12-1977

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

(PCT Article 36 and Rule 70)

(PCT Article 36 and Rule 70)

		011 - 00 -						
Applicant's or agent's file reference Le A 33 181-PC		tification of Transmittal of International ary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)						
International application No.	International filing date (day/month/year)	Priority date (day/month/year)						
PCT/EP99/05640	04 August 1999 (04.08.99)	17 August 1998 (17.08.98)						
International Patent Classification (IPC) or n C02F 5/10	ational classification and IPC							
Applicant	BAYER AKTIENGESELLSCHAI	FT						
Authority and is transmitted to the a	 This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36. This REPORT consists of a total of sheets, including this cover sheet. 							
2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.								
This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).								
These annexes consist of a total of sheets.								
3. This report contains indications relating to the following items:								
Basis of the report	•	,						
II Priority								
III Non-establishment	of opinion with regard to novelty, inventive	re step and industrial applicability						
IV Lack of unity of in		;						
V Reasoned statemen	it under Article 35(2) with regard to novelt nations supporting such statement	y, inventive step or industrial applicability;						
VI Certain documents	cited							
VII Certain defects in t	he international application							
VIII Certain observation	s on the international application							
Date of submission of the demand	Date of completion	n of this report						
16 February 2000 (16.0	2.00)	0 May 2000 (10.05.2000)						
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer	Authorized officer						
Facsimile No.	Telephone No.							



International application No.

PCT/EP99/05640

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.): the international application as originally filed. the description, pages, filed with the demand, pages, filed with the letter of, pages, filed with the letter of, pages, filed with the letter of, Nos, as originally filed, Nos, filed with the demand, Nos, filed with the demand,	I. Basis of th	e report							
the description, pages, as originally filed, pages, filed with the demand, pages, filed with the letter of, pages, filed with the letter of, the claims, Nos, as originally filed, Nos, as amended under Article 19, Nos, filed with the demand,	1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):								
pages		the international	application as originally filed.						
pages		the description,	pages1-13	_, as originally filed,					
pages, filed with the letter of the claims, Nos, as originally filed, Nos, as amended under Article 19, Nos, filed with the demand,			pages	_, filed with the demand,					
the claims, Nos. 1-7 , as originally filed, Nos. , as amended under Article 19, Nos. , filed with the demand,			pages	, filed with the letter of,					
Nos, as amended under Article 19, Nos, filed with the demand,			pages	, filed with the letter of					
Nos, filed with the demand,	\boxtimes	the claims,	Nos. <u>1-7</u>	_ , as originally filed,					
			Nos.	, as amended under Article 19,					
Nos filed with the letter of			Nos	, filed with the demand,					
, med with the fetter of			Nos	, filed with the letter of,					
Nos, filed with the letter of			Nos	, filed with the letter of					
the drawings, sheets/fig, as originally filed,		the drawings,	sheets/fig	_ , as originally filed,					
sheets/fig, filed with the demand,			sheets/fig	, filed with the demand,					
sheets/fig, filed with the letter of,			sheets/fig						
sheets/fig, filed with the letter of			sheets/fig	, filed with the letter of					
2. The amendments have resulted in the cancellation of:	2. The amend	lments have resulte	ed in the cancellation of:						
the description, pages		the description,	pages						
the claims, Nos.		the claims,	Nos						
the drawings, sheets/fig		the drawings,							
This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).	3. This to go								
4. Additional observations, if necessary:	4. Additional	observations, if ne	ecessary:						
,	•								
·			•						
·									

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/05640

	ability;
citations and explanations supporting such statement	

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	,	Claims		NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
		Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 1:

Novelty:

The prior art cited in the search report does not disclose the claimed combination (a)+(b)+(c) of Claim 1. WO-A-97/39078 (D1) discloses (a) and (b), but not (c); GB-A-1 584 170 discloses (b) and (c), but not (a). Therefore the subject of Claim 1 is novel as per PCT Article 33(2).

Inventive step:

D1 is the closest prior art. With respect thereto, the problem of interest was to modify the water treatment media consisting of (a) and (b) such that the components remain stable over a long period of time, in order for their use in cooling circuits, specifically those having long dwell times, to be economically viable.

The examples from the application show that in the case of polyasparaginic acid and bleaching solution the addition of component (c), which establishes novelty, significantly diminishes the reaction between (a) and (b). The amount of residual oxidizing agent is thereby higher by a factor of up to 7 or above.

This teaching is not rendered obvious by the prior art. Therefore, it appears that the subject of Claim 1 involves

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/EP 99/05640

an inventive step as per PCT Article 33(3).

Claims 2-7:

Claims 2-5 pertain to advantageous embodiments of the media according to Claim 1; Claims 6 and 7 pertain to the use of and a method for using the media according to Claim 1 in cooling circuits.

Therefore it appears that Claims 2-7 likewise meet the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

TM

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

חרחות לי אואל במחת

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

	(Attikel 55 and	rieger / O i O	1)
Aktenzeichen des Anmelders oder Anwah			lung über die Übersendung des internationalen
Le A 33 181-PC	WEITERES VORGE	Vorläufigen	Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmelded	latum(Tag/Monat/Jahr)	, , ,
PCT/EP99/05640	04/08/1999		17/08/1998
Internationale Patentklassification (IPK) o C02F5/10	der nationale Klassifikation und	IPK .	
Anmelder			
BAYER AKTIENGESELLSCHAF	Γ et al.		
Dieser internationale vorläufige Behörde erstellt und wird dem A			onale vorläufigen Prüfung beauftragte
2. Dieser BERICHT umfaßt insges	amt 3 Blätter einschließlich	dieses Deckblatts.	
und/oder Zeichnungen, die	geändert wurden und diese Berichtigungen (siehe Regel	m Bericht zugrunde	tter mit Beschreibungen, Ansprüchen liegen, und/oder Blätter mit vor dieser t 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT
 Dieser Bericht enthält Angaben I		:	
II ☐ Priorität			
		it, erfinderische Tätig	gkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
	•		der erfinderische Tätigkeit und der
VI Bestimmte angefüh	•	Klarungen zur Stutzt	ang dieser Feststellung
3	der internationalen Anmeldu	ına	
	ıngen zur internationalen Aı	~	
Datum der Einreichung des Antrags		Datum der Fertigstellu	ng dieses Berichts
16/02/2000	·	10.05.2000	
Name und Postanschrift der mit der intern Prüfung beauftragten Behörde:	ationalen vorläufigen	Bevollmächtigter Bedie	ensteler Jahrenia Michigan
Europäisches Patentamt D-80298 München		Grigoraki, E	J. Hangy
Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523	opo ebwa a	= 1.11	E 10 2011 2 11 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER **PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/05640

 Grundlage des Berie 	chts
---	------

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach

Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Ben nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.):							nts als "urs _i	orünglich e	eingereicht"	und sind ih	רחר
	Bes	schreibung, Seiter	n:								
	1-13	3	ursprüngliche	Fass	ung						
	Pat	entansprüche, Nr.	.:								
	1-7		ursprüngliche	Fass	ung						
2.	Auf	grund der Änderun	gen sind folge	nde Ur	nterlagen fort	gefallen:				• • •	
		Beschreibung,	Seiten:							4	
		Ansprüche,	Nr.:								
		Zeichnungen,	Blatt:								
		angegebenen Grüeingereichten Fas	ünden nach Au ssung hinausge	ıffassu	ng der Behör	de über					
4.	Etw	vaige zusätzliche B	eme rkungen :								
V.				liche Fassung liche Ja: Ansprüche Ja: Ansprüche	l der						
1.	Fes	ststellung									
	Neu	uheit (N)				1-7				}	
	Erfi	nderische Tätigkeit	(ET)			1-7					
	Gev	werbliche Anwendb	oarkeit (GA)			1-7				;	
									1		

2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt



>

Bez. Punkt V:

Anspruch 1:

Neuheit:

Der im Recherchen Bericht zitierte Stand der Technik offenbart nicht die beanspruchte Kombination (a) + (b) + (c) des Anspruchs 1.

WO-A-97/39078 (=D1) offenbart (a) und (b) aber nicht (c); GB-A-1584170 (=D2) offenbart (b) und (c) aber nicht (a).

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist daher neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.

Erf. Tätigkeit:

Nächstliegender Stand der Technik ist D1. Demgegenüber bestand die Aufgabe darin, die aus (a) und (b) bestehende Mittel zur Wasserbehandlung derart zu modifizieren, daß die Komponente über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Beispiele der Anmeldung zeigen im Fall von Polyasparaginsäure und Bleichlauge, daß der Zusatz von der neuheitsbegründeten Komponente (c) die Reaktion zwischen (a) und (b) wesentlich reduziert. Damit sind die Restgehalte an Oxidationsmittel im Faktor bis über 7 höher.

Diese Lehre wird durch den zitierten Stand der Technik nicht nahegelegt.

Dem Gegenstand des Anspruchs 1 scheint daher eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT ebenfalls zugrunde zu liegen.

Ansprüche 2-7:

Die Ansprüche 2-5 betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Mittel gemäß Anspruch 1; Ansprüche 6 und 7 betreffen die Verwendung bzw ein Verfahren durch Einsatz der Mittel gemäß Anspruch 1 in Kühlkreisläufen.

Ansprüche 2-7 würden daher auch die Erfordernisse des Artikels 33(2), 33(3) PCT erfüllen.

	4 ,	3	
			1
			عد. م
	 4		
•			
	· .		*

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer	: WO 00/10928			
C02F 5/10, 1/56	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	2. März 2000 (02.03.00)			

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/05640

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. August 1999 (04.08.99)

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CN, IL, JP, KR, MX, NO, NZ, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

198 37 068.7

17. August 1998 (17.08.98)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLEINSTÜCK, Roland [DE/DE]; Am Katterbach 5, D-51467 Bergisch Gladbach (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumsweg 206, D-51067 Köln (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **AKTIENGE-**BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(54) Title: MEDIA FOR WATER TREATMENT

(54) Bezeichnung: MITTEL ZUR WASSERBEHANDLUNG

(57) Abstract

The invention relates to media for water treatment which are based on biodegradable polymers containing recurring succinyl units, oxidation media with a biocide activity and possibly substituted sulfamic acid, uses of said media for conditioning water of cooling systems and corresponding method.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von biologisch abbaubaren Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, biozid wirkenden Oxidationsmitteln und gegebenenfalls substituierter Amidosulfonsäure, ihre Verwendung in sowie das Verfahren zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		
					· ·		

Mittel zur Wasserbehandlung

5

10

25

Die vorliegende Erfindung betrifft Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von biologisch abbaubaren Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, bioziden Oxidationsmitteln und einer gegebenenfalls substituierten Amidosulfonsäure, ihre Verwendung in, sowie das Verfahren zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

Bei der Nutzung von natürlichen Wässern für industrielle Zwecke, z.B. als Kühlwasser, wird das eingesetzte Wasser physikalisch und/gegebenenfalls auch chemisch gezielt oder auch unbeabsichtigt verändert. So sind beispielsweise in offenen Umlaufkühlsystemen Temperaturveränderungen, Eindickung sowie eine pH-Erhöhung, die durch den Kohlendioxidaustrag im Kühlturm bewirkt wird, unvermeidbar.

Durch Eindickung und pH-Erhöhung über CO₂-Austrag steigt die Konzentration an Härtebildnern, insbesondere Calcium- und Carbonationen, an. Wenn sich die natürlichen Wässer vor Einsatz im Gleichgewicht befanden (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht), so führt ein Anstieg der Konzentration der Härtebildner zu einer Übersättigung. Zur Verhinderung von Steinablagerungen (Inkrustationen) insbesondere auf Wärmeübertragungsflächen ist eine Behandlung der Wässer durch Zusatz von Additiven ("Steininhibitoren") nötig.

Ein weiterer, zum Teil sogar der überwiegende Zweck des Additiveinsatzes bei der Wasserbehandlung ist der Schutz metallischer Werkstoffe vor Korrosion. Zum Beispiel ist bei Verwendung unlegierter Kohlenstoffstähle in offenen Umlaufkühlsystemen eine ausreichende Korrosionsinhibierung erwünscht, da die in solchen Systemen herrschenden Bedingungen (Sauerstoffsättigung, Salzanreicherung) zu einer Beschleunigung der Korrosion führen.

In WO 97/39078 wird der Einsatz von biologisch abbaubaren Polymeren wie beispielsweise von Polyasparaginsäure oder von sonstigen Asparaginsäure-haltigen Polymeren in Verbindung mit biozid wirkenden Oxidationsmitteln zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen vorgeschlagen.

Beschrieben werden u.a. Versuche, bei denen 10 mg/l Polyasparaginsäure mit einem Molekulargewicht von etwa 3.000 in Gegenwart von 0,4 mg/l Natriumhypochlorit auf steininhibierende Wirksamkeit geprüft wurden und über die Meßzeit von 4 Stunden kein Abfall der steininhibierenden Wirkung feststellbar war. Bei Zusatz von 0,4 mg/l einer Mischung aus Natriumhypochlorit und Natriumhypobromit im Gewichtsverhältnis 1:1 waren nach 4 Stunden noch 95 % der Ausgangswirkung vorhanden.

10

5

Weiter wurde in einem Kühlkreislauf mit Kühlturm über einen Monat die Konzentration von Polyasparaginsäure ohne und mit Zusatz von 0,2 mg/l Chlor in Form von Natriumhypochlorit überprüft: Ohne Chlorzusatz stellte sich bei täglichen Dosierungen von 20 bis 50 mg/l Polyasparaginsäure eine Konzentration von zwischen 11 mg/l und 2 mg/l, mit Chlorzusatz von etwa 20 mg/l ein.

15

Nachteilig an den Mischungen der WO 97/39078 ist die Tatsache, daß die dort eingesetzten Polymere mit den Mikrobiziden wie Chlor, Brom oder Halogen-abspaltenden Produkten in erheblichem Maße reagieren, was sich durch Rückgang der Biozid-Konzentration bemerkbar macht.

20

Es muß damit gerechnet werden, daß durch die Reaktion mit dem Biozid auch Anteile an Polyasparaginsäure zerstört werden und daß dadurch die gewünschte stein- und/oder korrosionsinhibierende Wirksamkeit nicht mehr erreicht wird.

25

In vielen Fällen dürfte es zwar möglich sein, zumindest in gewissem Umfang durch Höherdosierung der Polyasparaginsäure einen Ausgleich zu schaffen, jedoch leidet darunter die Wirtschaftlichkeit des Polyasparaginsäureeinsatzes.

30

Daher bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Mittel zur Wasserbehandlung auf Basis von Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten zur Verfügung zu stellen, dessen Komponenten über lange Zeit hinweg stabil bleiben, so daß der Einsatz auch in Kühlkreisläufen, speziell in solchen mit längeren Verweilzeiten, wirtschaftlich vertretbar wird.

Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß man Polymere mit wiederkehrenden Succinyleinheiten mit biozid wirkenden Oxidationsmitteln mischt und als Stabilisator gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäure zusetzt. Der Stabilisator hat dabei die Aufgabe, die Reaktion zwischen Polymer und Oxidationsmitttel zu unterbinden bzw. wesentlich zu reduzieren.

10

15

30

5

Zwar ist der Einsatz von Ammoniak, Aminen, Amiden oder auch Amidosulfonsäuren als Stabilisatoren für Chlor aus US-P 4,711,724 und US-P 3,170,883 bekannt und in US-P 4,642,194 wird der Einsatz von Amidosulfonsäuren und organischen Sulfonamiden (EP-A 0 569 220) als Stabilisatoren für spezielle Phosphonsäuren gegenüber Chlor und in US-P 4,759,852 auch gegenüber Brom beschrieben, aber die Verwendung von Amidosulfonsäure und organischen Derivaten der Amidosulfonsäure zur Stabilisierung von Polyasparaginsäure gegenüber Chlor und Brom ist bisher nicht in der Literatur erwähnt.

Die hohe Wirksamkeit des Amidosulfonsäure-Zusatzes zur Stabilisierung von Halogen gegenüber Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten ist für den Fachmann überraschend, da in den Polymeren selbst Amid-Strukturen enthalten sind. Der
Zusatz eines weiteren Amids sollte daher wenig Wirkung erwarten lassen. Überraschenderweise konnte dadurch die Reaktion zwischen oxidierendem Biozid und
Polymer wesentlich reduziert werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Verwendung von Polymeren mit wiederkehrenden Succinyleinheiten, insbesondere von Polyasparaginsäuren als Mittel zur Wasserbehandlung in Verbindung mit einem Biozid und Amidosulfonsäure H₂NSO₃H oder organischen Derivaten der Amidosulfonsäure, sowie die Anwendung dieser Mittel zur Wasserkonditionierung von Kühlkreisläufen.

5

10

15

Die erfindungsgemäß verwendeten Polymere weisen wiederkehrende Succinyl-Einheiten mit einer der folgenden Strukturen auf:

Zusätzlich können durch geeignete Reaktionsführung und Wahl der Edukte weitere wiederkehrende Einheiten enthalten sein, z. B.

a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

b) Maleinsäure und Fumarsäure-Einheiten der Formel

Die Analyse der chemischen Struktur erfolgt vorzugsweise mit ¹³C-NMR, FT-IR und nach Totalhydrolyse mit HPLC, GC und GC/MS.

5

10

15

Bei vielen Herstellungsverfahren fallen nicht die reinen Säuren sondern zunächst die entsprechenden Anhydride, beispielsweise Polysuccinimid (= PSI) an. Derartige Polymerisationsprodukte können durch Umsetzung mit einer Base gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser in ein PAA-haltiges Salz überführt werden. Diese Umwandlung von PSI-haltigen in PAA-haltige Polymere geschieht anschließend in einer geeigneten Vorrichtung durch Hydrolyse. Bevorzugt ist dabei ein pH-Wert zwischen 5 und 14 geeignet. In besonders bevorzugter Form wird ein pH-Wert von 7 bis 12 gewählt, insbesondere durch den Zusatz einer Base. Geeignete Basen sind Alkaliund Erdalkalihydroxide oder Carbonate wie beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Soda oder Kaliumcarbonat, Ammoniak und Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, Diethylamin, Diethanolamin, Alkylamine etc. Besonders bevorzugt sind neben freien Säuren deren Na-, K- oder Ca-Salze.

20

Die Temperatur bei der Hydrolyse liegt geeigneter Weise in einem Bereich einschließlich bis zum Siedepunkt der PSI-Suspension und bevorzugt bei 20 bis 150°C. Die Hydrolyse wird gegebenenfalls unter Druck durchgeführt.

25

Es ist jedoch auch möglich, durch rein wäßrige Hydrolyse oder Behandlung des Salzes mit Säuren oder sauren Ionenaustauschern die freie Polyasparaginsäure zu erhalten. Der Begriff "Polyasparaginsäure" (= PAA) umfaßt bei der vorliegenden Erfindung ebenfalls die Salze, falls nicht ausdrücklich anders dargestellt.

Die fertige Polyasparaginsäure bzw. die Salze der Polyasparaginsäure werden durch Trocknung, bevorzugt Sprühtrocknung, erhalten.

- Bevorzugte Polymere haben ein Molekulargewicht nach gelpermeationschromatographischen Analysen von MW = 500 bis 10.000, bevorzugt 700 bis 5.000, besonders bevorzugt 1.000 bis 4.500. Im allgemeinen liegt der Anteil der beta-Form bei mehr als 50 %, bevorzugt bei mehr als 70 %.
- Die Konzentration der einzusetzenden Polyasparaginsäuren für die Wasserbehandlung liegt üblicherweise bei ca. 0,5 bis 100 mg/l Wirkstoff in der wäßrigen Phase, meist aber im Bereich von ca. 2 bis 50 mg/l.
- Zur Lösung der Aufgabe der vorliegenden Erfindung werden zusätzlich Biozide eingesetzt. Vorzugsweise werden biozid wirkende Oxidationsmittel mit einem positiveren Standard-Redoxpotential als Sauerstoff eingesetzt.

20

25

30

Standard-Redoxpotentiale, auch als Normal-Potentiale bezeichnet, stellen allgemein bekannte thermodynamische Begriffe dar, die in Lehrbüchern der allgemeinen oder der physikalischen Chemie beschrieben werden. Beispielsweise genannt sei das Kapitel 11 des Lehrbuchs: H.R. Christen "Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie", Verlag Sauerländer-Salle, 1973. Dieses Lehrbuch enthält auf den Seiten 692 bis 697 eine Liste unterschiedlicher Normal-Potentiale, wie sie auch in vielen anderen Lehrbüchern und Tabellenwerken gefunden werden kann. Die Größe des Standard-Redoxpotentials wird üblicherweise in Volt angegeben.

Vorzugsweise setzt man für den erfindungsgemäßen Verwendungszweck Oxidationsmittel mit einem Standard-Redoxpotential von größer als 0,4 Volt ein. Vorzugsweise wählt man als Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid, Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochlorite, Hypobromite und Ozon. Da diese Chemikalien mit Wasser-Säure-Base- und/oder Disproportionierungs-Reaktionen eingehen können, werden unter den

vorstehend genannten Oxidationsmitteln auch deren Umsetzungsprodukte mit Wasser verstanden.

Die Biozide werden in den erfindungsgemäßen Mitteln zur Wasserbehandlung in Konzentrationen von 0,05 bis 20 mg/l eingesetzt. Bevorzugt werden 0,05 bis 10 mg/l, insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 mg/l Biozid eingesetzt.

Als Stabilisatoren der Biozide werden gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäuren der Formel (I)

10

15

5

eingesetzt, worin

- Z für Wasserstoff, Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calzium steht und
- R für einem gegebenenfalls substituierten Rest der Reihe OH, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Amino, Mono(C₁-C₄-alkyl)amino, Di(C₁-C₄-Alkyl)amino, Formylamino, -NHC(O)C₁-C₄-Alkyl, -NHC(O)OC₁-C₄-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₃-C₇-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Naphthyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Pyrazyl, Pyridazyl, Pyrrolyl, Imidazolyl, Pyrazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl steht, wobei jeweils als Substituenten infrage kommen: C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, Halogen, Nitro, Nitrilo, Carboxy, -S(O)_nC₁-C₄-Alkyl worin n = 2 bedeutet und gegebenenfalls am Stickstoff durch eine oder zwei C₁-C₄-Alkylgruppen substituiert ist, Sulfamoyl, -SO₂N(R¹)R² wobei R¹ und R² jeweils C₁-C₄-Alkyl bedeuten.

Bevorzugt wird eine gegebenenfalls substituierten Amidosulfonsäure der Formel (I) eingesetzt, worin R für OH, -C₆H₄-CH₃ (Tolyl) und OCH₃ steht und Z für Wasserstoff, Natrium und Kalium steht.

Insbesondere bevorzugt ist die Amidosulfonsäure der Formel (I) worin R für OH und Z für Wasserstoff steht.

10

15

20

25

30

Die Stabilisatoren werden in Mengen von 0,02 bis 15 mg/l eingesetzt. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 mg Stabilisator, insbesondere 0,2 bis 5 mg Stabilisator pro l eingesetzt.

Es ist üblich und im Sinne der Erfindung vorzuziehen, daß die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme zusätzlich weitere Komponenten enthält, die Korrosions- oder Scale-inhibierend oder dispergierend wirken können. Beispielsweise genannt seien: 1 bis 10 mg/l Zinkionen, 1 bis 200 mg/l monomere oder oligomere Molybdationen, organische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, monomere, oligomere oder polymere anorganische Phosphate in einer Konzentration, daß der Phosphorgehalt, berechnet als Phosphat, im Bereich 1 bis 20 mg/l Phosphat liegt, sowie Buntmetallinhibitoren wie beispielsweise Triazole. Als weitere Korrosionsschutzkomponenten kann die Wasserphase bekannte Wirkstoffe enthalten wie beispielsweise Alkanolamine, insbesondere Triethanolamin, Borate, Sorbitol, Nitrite, Nitrate und Silicate. Als weitere Additive mit korrosionsinhibierender und/oder dispergierender Wirkung können eingesetzt werden: Phosphatester, Polyphosphorsäureester, Aminophosphate, Aminomethylenphosphonsäuren, Phosphonate, insbesondere Hydroxyalkandiphosphonsäuren, Hydroxyphosphonoessigsäure, Aminoalkylenphosphonsäuren, Phosphoncarbonsäuren, Bernsteinsäureamid, Glukonate, Polyoxycarbonsäuren und deren Copolymere, Tanninderivate, Ligninsulfonate, sulfonierte Kondensationsprodukte des Naphthalins mit Formaldehyd, Polyacrylate, Polymethylacrylate, Polyacrylamide, Polymaleinate, Copolymere von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure, Maleinsäure und Acrylamid, Phosphinsäure-haltige Homo- und Copolymere von Acrylsäure und Acrylamid, oligomere Phosphino-Bernsteinsäure-Verbindungen, sulfomethylierte oder sulfoethylierte Polyacrylamide und Copolymere bzw. Terpolymere mit Acrylsäure, Maleinsäure, N-Butylacrylamid, Acrylamidopropionsulfonsäure, Maleinsäureanhydrid-Polymere und Copolymere, phosphinoalkylierte Acrylamidpolymere und Copolymere mit Acrylsäure, Citronensäure, Ethercarboxylate oder oxydierte Kohlehydrate.

5

10

15

25

Um eimem optimalen Korrosionsschutz zu erreichen, stellt man die Wasserphase der wäßrigen Kühlsysteme vorzugsweise auf einen pH-Wert im Bereich von etwa 7 bis etwa 9 ein. Die Dosierung der biozid wirkenden Oxidationsmittel in das Kühlsystem kann kontinuierlich oder vorzugsweise diskontinuierlich in Form einer Stoßbehandlung erfolgen.

Bei den wäßrigen Kühlsystemen kann es sich um Durchflußsysteme oder um offene oder geschlossene Kreislaufsysteme handeln. Die Erfindung ist besonders konzipiert zum Einsatz in offenen Kreislaufsystemen, da sie insbesondere geeignet ist, den in derartigen Systemen auftretenden Problemen der Scale-Bildung, der Bildung von Niederschlägen und/oder der biologischen Verunreingung entgegenzuwirken.

Die erfindungsgemäßen Mittel können vielfältig genutzt werden, beispielsweise als Steininhibitoren (scale inhibitor) wie auch als Korrosionsinhibitoren und Biozide. Einsatzgebiete solcher Mittel können z.B. sein: Wasserbehandlung (z.B. Behandlung von Kühlwässern, Prozeßwässern, Gaswaschwässern, Einpreßwässern bei der sekundären Ölförderung und Wasserbehandlung im Bergbau).

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Wasserbehandlung, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man das erfindungsgemäße Mittel in das zu behandelnde Wasser einträgt.

Das Verfahren zur Wasserbehandlung soll im folgenden an Beispielen erläutert werden:

Zum Beispiel werden die erfindungsgemäßen Mittel zur Verhinderung von Ablagerungen und Belägen beim Einsatz in Kühlsystemen mit Frischwasserkühlung dem einlaufenden Wasser in Konzentrationen zwischen etwa 0,1 und 10 mg/l Wirkstoff zugesetzt.

5

10

In Kühlkreisläufen erfolgt die Dosierung der Additive zum Stein- und/oder Korrosionsschutz häufig mengenunabhängig bezogen auf das Zusatzwasser. Die Konzentrationen liegen zwischen etwa 1 und 100 mg/l Wirkstoff im umlaufenden Kühlwasser.

Beispiel 1

In einer Klarglasflasche wurde 1 l Kühlwasser mit einer Gesamthärte SE = 3,0 mmol/l (\triangleq 17° dGH), davon 80 mol% Ca-Härte, und K_{S 4,3} = 3,2 mmol/l (\triangleq 9° dKH) mit 10 mg/l Polyasparaginsäure-Natriumsalz und mit 5 ml einer verdünnten Bleichlauge-Lösung des Gehaltes 1.000 mg/l als Chlor versetzt. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure auf 7,0 eingestellt, die Flasche verschlossen und 24 h bei RT gelagert.

Analoge Proben wurden hergestellt mit folgenden Varianten:

10

5

- pH-Einstellung auf 8,5 durch Natronlaugezusatz,
- Zugabe von Natriumbromid (1 mg/l Br)
- Zugabe von 5 mg/l Amidosulfonsäure.

Nach der Lagerung wird der Chlorgehalt in den Proben analysiert (DPD-Methode nach Palin)*:

Nr.	pН	Bromid-Gehalt Amidosulfonsäuregeha		Chlorgehalt
				nach 24 h
1	7,0	0	0	0,9 mg/l
2	7,0	0	5 mg/l	2,4 mg/l
3	7,0	1 mg/l	0	0,8 mg/l
4	7,0	1 mg/l	5 mg/l	2,4 mg/l
5	8,5	0	0	0,8 mg/l
6	8,5	0	5 mg/l	2,1 mg/l
7	8,5	1 mg/l	0	0,3 mg/l
8	8,5	1 mg/l	5 mg/l	2,3 mg/l

* Literatur:

20

M. Zimmermann (Hrsg.) Photometrische Metall- und Wasseranalyse, Wissenschaftl. Verlagsgesellschaft, Stuttgart 1974, Methode B-C 1/3, Variante 2:

Bestimmung des "gesamten wirksamen Chlors", incl. Chloraminen Erläuterung von Beispiel 1:

Unter pH-Bedingungen, wie sie in Kühlwässern häufig anzutreffen sind, wurde die Reaktion von Polyasparaginsäure (10 mg/l als Na-Salz) mit Bleichlauge (5 mg/l als Chlor) untersucht.

5

10

15

20

Beim Lagern bei Raumtemperatur ist, wie Versuche Nr. 1 und Nr. 5 zeigen, sowohl bei pH 7 wie auch bei pH 8,5 nach 24 h>80% der Bleichlauge abreagiert, lediglich 0,9 mg/l (pH 7) bzw. 0,8 mg/l (pH 8), jeweils gemessen als Chlor, wurden wiedergefunden.

Der Zusatz von Bromid verstärkt den Abbau, speziell bei pH 8,5, zusätzlich. [Bromid wird unter den in dieser Anmeldung vorliegenden Versuchsbedingungen von Bleichlauge zu Hypobromiger Säure oxidiert, deren Biozidwirkung insbesondere bei pH 8,5 wesentlich stärker ist als die der Bleichlauge.]

Durch die Zugabe von Amidosulfonsäure (Versuche Nr. 2, 4, 6, 8) wird unter sonst gleichen Bedingungen die Reaktion zwischen Polyasparaginsäure und Bleichlauge (bzw. bei Zusatz von Bromid, Versuche Nr. 4 und 8, in zusätzlicher Gegenwart von unterbromiger Säure) wesentlich reduziert: Die Restgehalte an Oxidationsmittel sind im Faktor 2,67 (Vergleich Versuche nr. 1 und 2) bis 7,67 (Vergleich Versuche 7 und 8) höher.

Da die chemische Reaktion von Chlor mit PAA, deren Fortschritt in dieser Anmeldung am Verbrauch von Oxiationsmittel gemessen wurde, nicht nur das Biozid zerstört, sondern vermutlich auch das Polymer, ist die Abbaureaktion doppelt schädlich:

Das zum Schutz des Polymers gegen biologischen Abbau zugesetzte Biozid geht verloren und kann das Polymer nicht mehr schützen und das Polymer selbst kann seine gewünschte Wirkung (Korrosions- und Steinschutz) nicht mehr entfalten.

Beispiel 2

(Versuchsdurchführung siehe Beispiel 1)

5 Variante: Lagerung der Flaschen über 24 h bei <u>60°C</u>

Ergebnisse:

Nr.	pН	Bromid-Gehalt	Amidosulfonsäuregehalt	Chlorgehalt
	!			nach 24 h
1	7,0	0	0	ca. 0,1 mg/l
2	7,0	0	5 mg/l	1,9 mg/l
3	7,0	l mg/l	0	ca. 0,1 mg/l
4	7,0	l mg/l	5 mg/l	2,5 mg/l
5	8,5	0	0	ca. 0,1 mg/l
6	8,5	0	5 mg/l	1,2 mg/l
7	8,5	1 mg/l	0	ca. 0,1 mg/l
8	8,5	1 mg/l	5 mg/l	1,8 mg/l

Patentansprüche

- 1. Mittel zur Wasserbehandlung enthaltend
- 5 a) biologisch abbaubare organische Polymere mit wiederkehrenden Succinyleinheiten
 - b) ein biozid wirkendes Oxidationsmittel
 - c) eine gegebenenfalls substituierte Amidosulfonsäure.
- Mittel zur Wasserbehandlung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Amidosulfonsäure der Formel

H₂ NSO₃H

eingesetzt wird.

Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die biologisch abbaubaren organischen Polymere wiederkehrende Succinyleinheiten der Strukturen

20

aufweisen.

- 4. Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß die biologisch abbaubaren organischen Polymere wiederkehrende Einheiten der Formeln
 - a) Äpfelsäure-Einheiten der Formel

10

5

b) Maleinsäure und Fumarsäure-Einheiten der Formel

15

enthalten.

Mittel zur Wasserbehandlung gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als biozid wirkende Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid,
 Chlor, Brom, Chlordioxid, Hypochlorit, Hypobromit, Ozon oder deren Umsetzungsprodukte mit Wasser eingesetzt werden.

- 6. Verwendung der Mittel gemäß Anspruch 1 zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen.
- Verfahren zur Wasserkonditionierung in Kühlkreisläufen, dadurch gekenn zeichnet, daß man Mittel gemäß Anspruch 1 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter: nal Application No PCT/EP 99/05640

A. CLASSIF	CO2F5/10 CO2F1/56	
110,	0021 37 10	
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	ion and IPC
B. FIELDS		n evimbole)
Minimum doo	cumentation searched (classification system followed by classification ${\tt C02F}$	1 Syllwolo,
1.0.		1
- ::	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	ch documents are included in the fields searched
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the extent that so	CIT GOOD IN THE COURT OF THE CO
i		
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms used)
C DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages Relevant to claim No.
Calegory	Citation of document, with indication, whose appropriates	
۸	WO 97 39078 A (HENKEL KG)	
Α	23 October 1997 (1997–10–23)	
	cited in the application	·
}	claims 1-12	İ
		1
A	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE)	İ
	11 February 1981 (1981-02-11) claim 27	
	Craim 27	
ł		
1		
		, and the second
	·	
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed in annex.
° Special c	categories of cited documents :	The later decument nublished after the international filing date
	nent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the
cons	idered to be of particular relevance	invention
	r document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or h is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention
citati	ion or other special reason (as specified)	cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu-
othe	ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or r means	ments, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"P" docur later	nent published prior to the international filling date but than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family
	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
]		
	26 November 1999	07/12/1999
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fouquier, J-P

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 99/05640

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
WO	9739078	Α	23-10-1997	DE	19614565 A	16-10-1997	
				AU	2383697 A	07-11-1997	
				BG	102828 A	31-08-1999	
				CA	2252044 A	23-10-1997	
				CZ	9803274 A	17-03-1999	
				EP	0892838 A	27-01-1999	
				PL	329242 A	15-03-1999	
GB	1584170	Α	11-02-1981	DE	2629081 A	12-01-1978	
				BE	856132 A	27-12-1977	
				BR	7704208 A	21-03-1978	
				CA	1102502 A	09-06-1981	
				DE	2660742 C	26-05-1988	
				DK	287377 A,B,	30-12-1977	
				FI	772018 A,B,	30-12-1977	
				FI	832886 A,B,	11-08-1983	
				FR	2356600 A	27-01-1978	
				IT	1083432 B	21-05-1985	
				JP	53003525 A	13-01-1978	
				JP	1483114 C	27-02-1989	
				JP	61218505 A	29-09-1986	
				JP	63032326 B	29-06-1988	
				NL	7706807 A	02-01-1978	
				SE	440849 B	26-08-1985	
				SE	7707117 A	30-12-1977	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter inales Aktenzeichen
PCT/FP QQ/05640

		j	FC1/E1 99/03040	4
a. KLASSIFI IPK 7	IZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C02F5/10 C02F1/56			
No ch dos Into	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifi	kation und der IPK		
	CHIERTE GEBIETE	Ration City Co.		٦
Recherchiert	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)	<u>. </u>		
IPK 7	C02F			
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	it diese unter die rec	cherchierten Gebiete fallen	
	David Mark	- de- Ostophonk ur	and variandata Suchhagriffa)	4
Während dei	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nam	18 der Dalenbank u	nd evil. verwandata Suchbaginia,	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe d	ler in Betracht komm	nenden Teile Betr. Anspruch Nr.	
				\dashv
A	WO 97 39078 A (HENKEL KG)			
	23. Oktober 1997 (1997-10-23)			
	in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-12			
A	GB 1 584 170 A (PEROXID CHEMIE)			
^	11. Februar 1981 (1981-02-11)			-
	Anspruch 27			
ļ				
				l
1				-
ł				
				1
]
	_			- 1
	·			
ļ				
	litere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhai	ing Patentfamilie	
° Besonde	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "	oder dem Priorit	ntichung, die nach dem internationalen Anmeldedatu lätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der	m
"A" Veröffe aber	entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht	nt kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Indeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegend	en.
"E" älteres	s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angeget	ben ist von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erlin	dung
"I " Veröffe	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgi	rund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf ätigkeit beruhend betrachtet werden	
l ande	inen zu lassen, oder duch die das Verlommentaligenden in ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden in der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung	von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfin	
ausg	eführt) fantlichung, die sich auf eine mündliche. Offenbarung,	werden, wenn d Veröffentlichung	tie Veröffentlichung mit einer oder mehreren andere gen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird ur	า id
eine	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Jantlichung, die vor dem internationalen, Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindur	ng für einen Fachmann naheliegend ist , die Mitglied derselben Patentfamilie ist	
dem	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist s Abschlusses der internationalen Recherche		des internationalen Recherchenberichts	
	26. November 1999	07/12		
<u> </u>		Bevollmächtigte		
Name und	d Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	De souriement	at Dedictions.	
ŀ	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Fouqu	iier, J-P	
l l	Pax. (+31=70) 340=3010	1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter nales Aktenzeichen
PCT/EP 99/05640

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9739078	Α	23-10-1997	DE	19614565 A	16-10-1997
			AU	2383697 A	07-11-1997
			BG	102828 A	31-08-1999
			CA	2252044 A	23-10-1997
			CZ	9803274 A	17-03-1999
			EP	0892838 A	27-01-1999
			PL	329242 A	15-03-1999
GB 1584170	Α	11-02-1981	DE	2629081 A	12-01-1978
			BE	856132 A	27-12-1977
			BR	7704208 A	21-03-1978
			CA	1102502 A	09-06-1981
			DE	2660742 C	26-05-1988
			DK	287377 A,B,	30-12-1977
			FI	772018 A,B,	30-12-1977
			FI	832886 A,B,	11-08-1983
•			FR	2356600 A	27-01-1978
			ΙT	1083432 B	21-05-1985
			JP	53003525 A	13-01-1978
			JP	1483114 C	27-02-1989
			JP	61218505 A	29-09-1986
			JP	63032326 B	29-06-1988
			NL	7706807 A	02-01-1978
			SE	440849 B	26-08-1985
			SE	7707117 A	30-12-1977